

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-026811

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl. C04B 28/18
C04B 24/42
C04B 38/00
C09K 3/18
// C08L 83/04
(C04B 28/18
C04B 24:42)
C04B111:27

(21)Application number : 06-183883

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1994

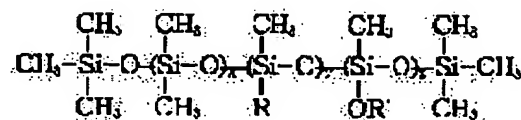
(72)Inventor : HIRAI MOTOHIKO
MAYUZUMI TETSUYA

(54) COMPOSITION FOR WATER REPELLENT HARDENED PRODUCT AND WATER REPELLENT HARDENED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition for a water repellent hardened product, excellent in waterproofness and water repellency in the initial hardening period and capable of not only providing the water repellent hardened product good in weather resistance under outdoor exposure conditions but also improving the operating efficiency in production.

CONSTITUTION: This composition for the water repellent hardened product is obtained by adding a silicone oil of the formula [R denotes a 4-12C alkyl group; R' denotes a 1-3C alkyl group; (y) is an integer so as to provide $\geq 10\text{mol}\%$ number of alkyl groups R based on the number of total methyl groups directly bound to silicon atom in one molecule; (z) is 1 or 2 and $3 \leq (x + y + z) \leq 20$] in a composition for the hardened product consisting essentially of a powdery siliceous raw material and a powdery calcareous raw material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2993375

[Date of registration]

22.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-26811

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 28/18				
	24/42	Z		
	38/00	3 0 2 E		
C 0 9 K 3/18		1 0 4		
// C 0 8 L 83/04				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-183883	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月13日	(72) 発明者	平井 元彦 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	蔵 哲也 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信 越化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 撥水性硬化体用組成物及び撥水性硬化体

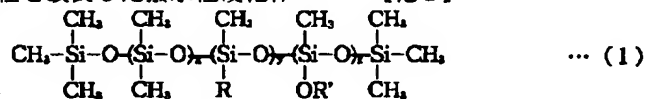
(57) 【要約】

【目的】 硬化初期の防水性及び撥水性に優れ、且つ屋外曝露条件下での耐候性も良好な撥水性硬化体が得られるのみならず、製造時の作業性を改良した撥水性硬化体*

* 用組成物を提供することを目的とする。

【構成】 粉末状の珪酸質原料と石灰質原料とを主要成分とする硬化体用組成物に対し、下記一般式(1)

【化1】



(但し、式中Rは炭素数4～12のアルキル基、R'は炭素数1～3のアルキル基を示し、yは上記アルキル基Rの数が1分子中のケイ素原子に直結する全メチル基の

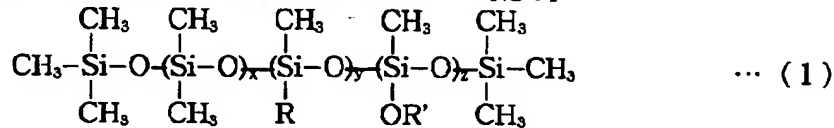
数の10モル%以上となるための整数、zは1又2であり、且つ $3 \leq x + y + z \leq 20$ である。)で示されるシリコンオイルを添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粉末状の珪酸質原料と石灰質原料とを主*

*要成分とする硬化体用組成物に、下記一般式 (1)

【化 1】



(但し、式中 R は炭素数 4 ~ 12 のアルキル基、R' は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、y は上記アルキル基 R の数が 1 分子中のケイ素原子に直結する全メチル基の数の 10 モル% 以上となるための整数、z は 1 又 2 であり、且つ $3 \leq x + y + z \leq 20$ である。) で示されるシリコンオイルを添加してなることを特徴とする撥水性硬化体用組成物。

【請求項 2】 上記一般式 (1) のシリコンオイルを含有する撥水性硬化体。

【請求項 3】 軽量気泡コンクリートである請求項 2 記載の撥水性硬化体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化体の撥水性を耐候性のあるものとし、特に建築材料として有用な軽量気泡コンクリート用として好適な撥水性硬化体用組成物及び撥水性硬化体に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、粉末状の珪酸質原料と石灰質原料とを主要原料とする硬化体用組成物は、これに起泡剤を添加または無添加として、所定形状に成形し、高圧蒸気養生、常圧蒸気養生もしくは湿潤養生等することにより、成形硬化体を製造することが行なわれている。そして、このようにして得られた成形硬化体は、断熱材、保温材、コンクリート、モルタル、スチームパイプ及びブレート等として広範囲の用途に利用されている。

【0003】特に近年では、軽量気泡コンクリートを得る場合、珪砂、珪石等の珪酸質原料と石灰及びセメント等の石灰質原料とを粉砕したものに水を適当な割合で加えて混合し、次いでアルミニウム等の金属粉末を加えて攪拌したりあるいは空気を混入する等の方法によって気泡を含有せしめた後に凝固硬化させて、上記と同様に高圧蒸気養生、常圧蒸気養生又は湿潤養生等を行って硬化する方法が採用されている。

【0004】このようにして製造された成形硬化体、特に軽量気泡コンクリートは、その表面に多数の気孔を有し、且つ内部に存在する気孔も開気孔が多いために吸水率が上がる。しかし、吸水率が上がるということは、建築材料として用いられる軽量気泡コンクリートの性質として望ましいものではない。そこで、成形硬化体の吸水率が上がることを防止するために、その製造時に各種のシリコンを添加することが提案されている。

【0005】例えば、特開昭 55-42272 号公報に

はジメチルポリシロキサン、アミノ基含有ポリシロキサン、ポリエーテル含有ポリシロキサン、オレフィン含有ポリシロキサン、エポキシ基含有ポリシロキサン、フッ素含有ポリシロキサン、 α -メチルスチレン含有ポリシロキサン及びアルコール変性ポリシロキサン、同 55-85452 号公報にはメチルフェニルポリシロキサン及びクロルフェニルメチルポリシロキサン、同 55-90460 号公報にはメチルシリコンワニス、フェニルメチルシリコンワニス及びこれらと他の有機モノマーやポリマーとをブレンド又は共重合させたものを、アルキッド、エポキシ又はアクリル樹脂等で変性した変性シリコンワニスを撥水剤として添加することが開示されている。

【0006】上記の種々のシリコンを撥水剤として添加することにより、程度の差はあるが全ての場合に得られる成形硬化体の吸水性が高くなることが防止され、撥水性及び防水性を示すようになる。しかし、上記の各種シリコンはいずれも強い撥水性を示すために、成形硬化体を製造するにあたり、珪酸質原料及び石灰質原料等と水とを混合したスラリーに全く溶解せず、親水性もないのでスラリーへの分散に非常に困難を伴うという問題があった。

【0007】そこで、上記問題を解決するために、特開昭 57-123851 号公報にはジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン又はメチルカルボキシル変性ポリシロキサンをアニオン系界面活性剤で乳化してスラリーに添加する方法が開示されている。この方法によれば、シリコンをスラリーに添加することは容易になるが、親水性の強い界面活性剤を併用するために、成形硬化体の防水性及び撥水性は相当程度に損なわれてしまうという問題があった。

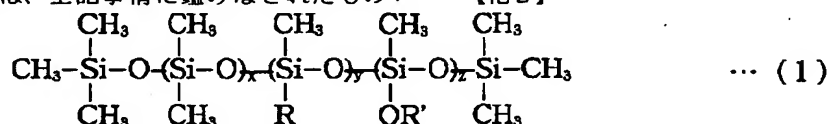
【0008】また、本発明の検討によると、上記の各種撥水剤を添加することにより、成形硬化体は硬化初期には良好な防水性及び撥水性を示すが、屋外に曝露されると比較的容易にこれらの特性が消失ないしは低下するという問題があることが判明した。

【0009】更に、特公平 1-44673 号公報には、成形硬化体を製造するに当たり、珪素原子 1 個当たりの有機基が平均で 0.4 ~ 1.8 であり、このうちの少なくとも 10% が炭素数 4 以上のアルキル基を有し、且つ珪素原子 1 個当たり平均で 0.01 ~ 2.0 個のアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサンを撥水剤として添加することを開示している。

【0010】上記撥水剤は、ある範囲内では耐候性を有しており、また親水性のアルコキシ基が存在するためにスラリーの分散性も改良されているが、アルコキシ基の含有量が多いのでアルカリ性スラリー中でアルコールが遊離して作業環境を汚染する等の新たな問題点が判明している。更には、撥水性を最も強く発揮する有機基の数が平均で0.4～1.8と少ないために、有機基の数が平均で2.0以上であるシリコンオイル系に比して、添加量を多くしなければならないという問題も有していた。

【0011】一方、特公平1-58148号公報には、上記の問題を解決すべく、炭素数4～12のアルキル基を有し、且つ1分子中のシロキサン単位の総数が2～20個の範囲内であるアルコキシ基を含まないシリコンオイルを添加する撥水性成形硬化体の製造方法が開示されている。この方法によれば、硬化初期の防水性及び撥水性にも優れ、屋外曝露条件下での耐候性（即ち、撥水性の持続性）も良好である撥水性成形硬化体を製造することができるが、上記シリコンオイルは製造時のスラリーへの分散性については何ら改良されておらず、非常に注意深く作業を行わないと、シリコンオイルが偏在した撥水性成形硬化体となり、その防水性及び撥水性の効果が減じられるという問題点を有していた。

【0012】本発明は、上記事情に鑑みなされたもの*



（但し、式中Rは炭素数4～12のアルキル基、R'は炭素数1～3のアルキル基を示し、yは上記アルキル基Rの数が1分子中のケイ素原子に直結する全メチル基の数の10モル%以上となるための整数、zは1又2であり、且つ $3 \leq x + y + z \leq 20$ である。）

【0016】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の撥水性硬化体用組成物は、珪酸質原料と石灰質原料とを主要原料として使用するものであるが、これらの主要原料は成形硬化体の製造に一般的に用いられるものであれば、その種類は特に制限されるものではない。珪酸質原料としては、 SiO_2 単位を主成分として含むものであれば良く、例えばシリカ、砂、珪石、珪砂、高炉ス*

*で、硬化初期の防水性及び撥水性に優れ、且つ屋外曝露条件下での耐候性も良好な撥水性硬化体を得られるのみならず、製造時の作業性を改良した撥水性硬化体用組成物及び撥水性硬化体を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、粉末状の珪酸質原料と石灰質原料とを主要原料とする撥水性硬化体用組成物に対し、特定範囲のアルキル基と、特定範囲の重合度と、スラリーへの分散性を改良する特定範囲の親水性のアルコキシ基とを有するシリコンオイルを添加することにより、製造時の作業性が改善され、優れた耐候性を有する撥水性硬化体を得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0014】即ち、本発明は、粉末状の珪酸質原料と石灰質原料とを主要成分とする硬化体用組成物に対し、下記一般式（1）で示されるシリコンオイルを、好ましくは上記主要原料に対して0.05～3重量%の割合で添加することを特徴とする撥水性硬化体用組成物及び式（1）のシリコンオイルを撥水剤として含有する撥水性硬化体を提供することを目的とする。

【0015】

【化2】

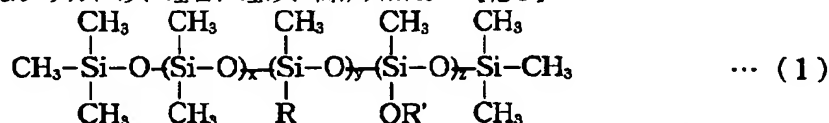
※ラグ及びフライアッシュ等を挙げることができ、また、石灰質原料としては、 CaO 単位を主成分として含むものであれば良く、例えば生石灰、石灰石、消石灰、セメント及び炭酸カルシウム等を挙げるができる。

【0017】上記の珪酸質原料と石灰質原料との配合割合は、成形硬化体の用途によって大きく異なるために、特に限定されるものではないが、通常重量比として30：70～70：30である。

【0018】本発明に使用される特定のシリコンオイルは、下記一般式（1）で示されるものである。

【0019】

【化3】



【0020】ここでRは炭素数が4～12の長鎖アルキル基であるが、特に炭素数6～10のものが好ましい。Rの炭素数が4より小さい場合は耐候性が十分ではなく、炭素数が12より大きい場合は撥水性が低下する傾向がある。なお、1分子中のRは、同一であっても異なっても良い。

【0021】また、上記Rの1分子中での基数を示すyは、シリコンオイル中の長鎖アルキル基Rの数をシリコンオイル中のケイ素原子に直結する全メチル基の10モル%以上とする整数、好ましくは20モル%以上、より好ましくは20～80モル%とする整数である。これにより、本発明により製造される撥水性硬化体の耐候

性が向上する。

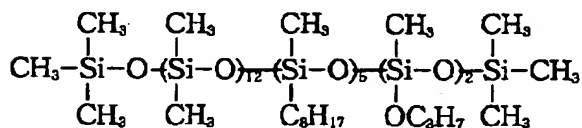
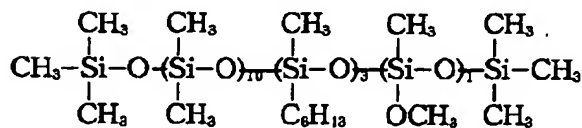
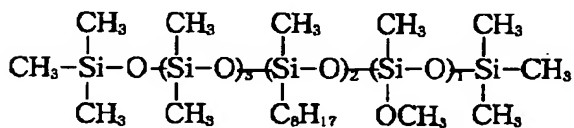
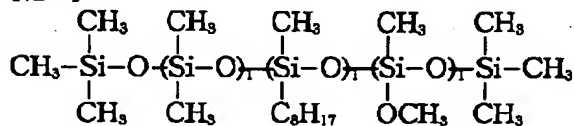
【0022】また、R' は炭素数 1～3 のアルキル基である。R' の炭素数を 1～3 としたのは、アルコキシ基 (OR') としての親水性付与のためであり、炭素数が 4 以上のアルコキシ基は親水性が低下する傾向がある。このアルコキシ基の 1 分子中の基数を示す z は 1 又は 2 である。シリコンオイル 1 分子中のアルコキシ基の数が 3 以上になると得られる硬化体の撥水性に悪影響を与える。

【0023】式 (1) のシリコンオイルのシロキサン単位の総数 (x+y+z) は、3～20 である。シロキサン単位の総数が 20 を超えると、シリコンオイルの粘度上昇が過剰となり、スラリーに混合する際にアルコキシ基が親水性を呈するにもかかわらず均一に分散させることが困難となる。

【0024】このようなシリコンオイルとして、具体的には下記化合物を挙げることができる。

【0025】

【化 4】



【0026】上記のシリコンオイルは、上記の主要原料 (珪酸質原料及び石灰質原料) に対して 0.05～3 重量%、好ましくは 0.3～2 重量%の割合となるように添加される。0.05 重量%未満では十分な撥水性を有する硬化体を得ることができず、3 重量%を超えるとそれ以上の撥水性は得られずに経済的に不利になる。

【0027】なお、本発明の組成物は、上記シリコンオイルの少なくとも 1 種を添加するものであるが、上記シリコンオイルを 2 種以上組み合わせて添加したり、上記シリコンオイルとそれ以外のシリコンオイルとを組み合わせて添加することができる。

【0028】上記式 (1) のシリコンオイルの一般的

な合成方法としては、例えば、特定の SiH 基を有するオルガノポリシロキサンに $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ のような炭素数 4～12 の長鎖アルケンを付加反応させて、SiH 基が 1 分子中に 1 個又は 2 個以上残っているシリコンオイルを合成する。ここで、SiH 基を有するオルガノポリシロキサンに長鎖アルケンを反応率 100% となるように付加させることは非常に困難であるが、反応率 90% 程度となるように付加させることは容易なことである。このように SiH 基を残存させたシリコンオイルに炭素数 1～3 のアルコールを適当量加え、脱水素反応によりアルコキシ基を導入する方法を挙げることができる。この方法によれば容易に上記式 (1) のシリコンオイルを製造することができる。なお、上記の付加反応及び脱水素反応の触媒は、一般的に塩化白金酸のような白金化合物が共通触媒として使用される。

【0029】本発明の組成物には、上述した珪酸質原料と石灰質原料の主要原料の他に、必要に応じて種々の成分を加えることができ、このような成分としては、例えば、ガラス繊維、合成繊維、パルプ等の補強材、木屑、鉱物油、硬化促進剤などが挙げられる。

【0030】本発明の組成物を用いて成形硬化体を得る場合は、この組成物を水を加えてスラリー状として用い、これを型に流し込んで成形、養生することにより撥水性硬化体を得るものである。特に、本発明の組成物は、例えば 150～800 kg/m³ の密度をもつ軽量気泡コンクリートの製造に好適に適用され、特に 150～450 kg/m³ の密度をもつ蒸気養生による軽量気泡コンクリート用としてより好適である。

【0031】

【発明の効果】本発明の撥水性硬化体用組成物によれば、製造時の作業性が改善され、硬化初期の防水性及び撥水性に優れ、且つ屋外曝露条件下での耐候性も良好な撥水性硬化体を容易に製造することができ、この硬化体は式 (1) のシリコンオイルが含有分散されているため、例えば建築材料の軽量気泡コンクリートとして好適な撥水性硬化体が得られる。

【0032】

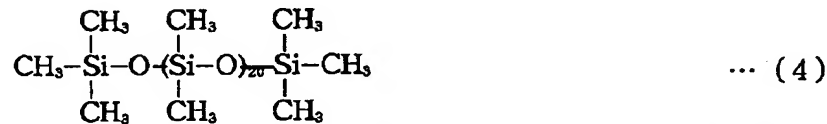
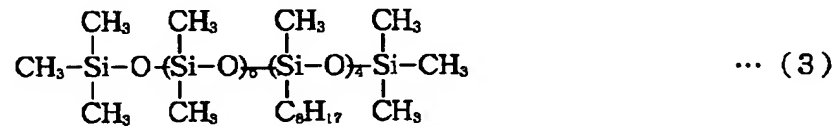
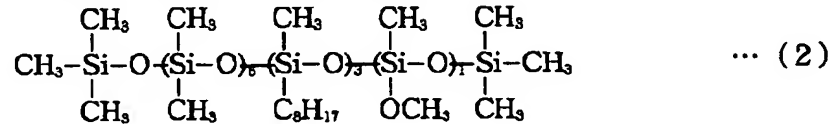
【実施例】以下、実施例と比較例とを示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0033】【実施例 1】シリカ含有量 70～80% の微細砂 50 部 (重量部、以下同様)、ポルトランドセメント 28 部、酸化カルシウム含有量 88～92% の細粉生石灰 12 部及びアルミニウム粉末 1 部に水 60 部を加えてスラリー状とし、該スラリーにシリコンオイルとして下記式 (2) で示されるオルガノポリシロキサン A (粘度: 20 cSt; 25℃、以下同様) をスラリー中の全固形量に対して表 1 に示す割合で添加して組成物を得、この組成物を型に流し込み、10 気圧のオートクレ

ープで10時間蒸気硬化した後に、空気中において120℃で3時間乾燥して、硬化物を得た。

【0034】【実施例2、3】実施例1のオルガノポリシロキサンAの添加量を表1に示した量とした以外は、実施例1と同様にして硬化物を得た。

【0035】【比較例1～3】実施例1のシリコーンオイルを下記式(3)で示されるオルガノポリシロキサンB(粘度:23cst)とし、その添加量を表1に示した量とした以外は、実施例1と同様にして硬化物を得*



【0038】上記実施例1～3及び比較例1～6の各硬化物の比重は、0.40～0.45g/cm³であった。

【0039】各硬化物を10×10×3(cm)に切断し、それらの表面の3カ所に水滴を滴下して撥水状態を観察した。それぞれの撥水性を下記基準により評価した。

【0040】◎:30分後も水滴は球状に保たれ、撥水性は非常に良好。

○:30分後には水滴は半球状となり、撥水性は良好。

*た。

【0036】【比較例4～6】実施例1のシリコーンオイルを下記式(4)で示されるオルガノポリシロキサンC(粘度:20cst)とし、その添加量を表1に示した量とした以外は、実施例1と同様にして硬化物を得た。

【0037】

【化5】

△:10分後には水滴は崩れるが、表面下に吸収されるまでには至らず、撥水性はやや良好。

×:5分後には水滴は表面下に吸収され、撥水性は悪い。

××:水滴は直ちに表面下に吸収され、撥水性は示さない。

30 各硬化物の撥水性の評価結果を表1に併記する。

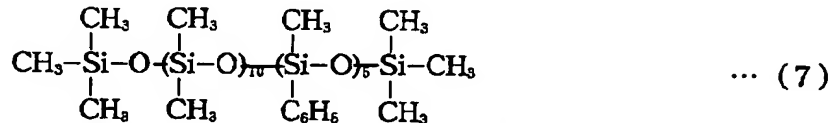
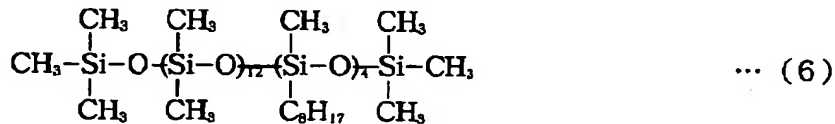
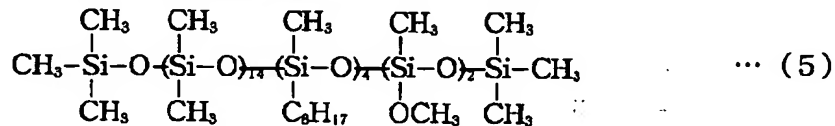
【0041】

【表1】

		オルガノポリ シロキサン	添 加 量 (重量%)	硬 化 初 期 撥 水 性	100日曝露後 の 撥 水 性
実 施 例	1	A	1.0	◎	◎
	2		0.5	◎	◎
	3		0.2	◎	◎
比 較 例	1	B	1.0	◎	◎
	2		0.5	◎	◎
	3		0.2	○	○
	4	C	1.0	◎	△
	5		0.5	○	×
	6		0.2	○	××

【0042】表1の結果より、本発明の組成物により得られた硬化体は、シリコンオイルの添加量が少ない場合でも良好な撥水性が持続することが認められる。これに対し、本発明のシリコンオイルと同様に長鎖アルキル基を有するが、アルコキシ基を含有しないオルガノポリシロキサンBを使用した場合（比較例1～3）は、シリコンオイルの添加量が少ない場合に撥水性が低下し、且つ撥水性が持続しないことが認められる。また、長鎖アルキル基及びアルコキシ基を含有しないオルガノポリシロキサンCを使用した場合（比較例4～6）は、硬化初期の撥水性も若干劣るが、特に撥水性の持続性に大差が認められる。

【0043】【実施例4】シリカ含有量85%の微細珪石粉32部、ポルトランドセメント22部、粉末生石灰6部及びアルミニウム粉末0.5部に水40部を加えてスラリー状とし、そのスラリーにシリコンオイルとして下記式（5）で示されるオルガノポリシロキサンD（粘度：40cst）をスラリー中の全固形量に対して*



【0048】得られた各軽量気泡コンクリートの密度は、280～300kg/m³であった。

【0049】各軽量気泡コンクリートの撥水性の評価を

*表2に示す割合で添加して更に攪拌した後に、通常操作に従って蒸気養生による軽量気泡コンクリートを製造した。

【0044】【実施例5, 6】実施例4のオルガノポリシロキサンDの添加量を表2に示した量とした以外は、実施例4と同様にして硬化物を得た。

【0045】【比較例7～9】実施例4のシリコンオイルを下記式（6）で示されるオルガノポリシロキサンE（粘度：40cst）とし、その添加量を表2に示した量とした以外は、実施例4と同様にして硬化物を得た。

【0046】【比較例10～12】実施例4のシリコンオイルを下記式（7）で示されるオルガノポリシロキサンF（粘度：40cst）とし、その添加量を表2に示した量とした以外は、実施例4と同様にして硬化物を得た。

【0047】

【化6】

上記と同様に行い、その結果を表2に併記する。

【0050】

【表2】

		オルガノポリ シロキサン	添 加 量 (重量%)	硬化初期 撥水性	100日曝露後 の撥水性
実 施 例	4	D	1.0	◎	◎
	5		0.5	◎	◎
	6		0.2	◎	◎
比 較 例	7	E	1.0	◎	◎
	8		0.5	◎	○
	9		0.2	○	△
例	10	F	1.0	○	×
	11		0.5	○	××
	12		0.2	×	××

【0051】表2の結果より、本発明の方法により製造された軽量気泡コンクリートは、シリコンオイルの添加量が少ない場合でも良好な撥水性が得られ、曝露条件下でも撥水性が持続することが認められる。これに対し、長鎖アルキル基を有し、アルコキシ基を含有しないオルガノポリシロキサンEを使用した場合（比較例7～9）は、シリコンオイルの添加量が少ないと撥水性が低下し、且つ撥水性が曝露条件下で持続しないことが認められる。また、アリール基を有し、長鎖アルキル基及びアルコキシ基を含有しないオルガノポリシロキサンFを使用した場合（比較例10～12）は、硬化初期の撥水性も若干劣るが、特に撥水性の持続性に大差が認められる。

【0052】従って、以上の結果より、本発明の組成物は蒸気養生による軽量気泡コンクリート用として好適であることが認められた。

【0053】〔参考例〕本発明の組成物に使用されるシ

リコンオイルの1例は、以下の合成方法により得られる。

20 【0054】即ち、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[\text{CH}_3\cdot\text{HSiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で示されるSiH基含有メチルポリシロキサン423gとデセン210gとを、攪拌機、温度計、ジムロート及び滴下ロートを付した1リットルの4ツロフラスコに仕込み、塩化白金酸の1%イソプロパノール溶液5滴を加え、120℃で2時間反応させた。その後、60℃まで冷却し、滴下ロートを通してメチルアルコール30gを加え、70℃で1時間反応させてシリコンオイルを合成した。

30 【0055】このシリコンオイルを赤外分光により分析した結果、SiH結合及び不飽和結合が消失していることが確認され、メチルポリシロキサンSiH基に対してデセンが付加反応し、残余のSiH基に対してメチルアルコールが脱水素反応したことが認められた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

(C04B 28/18

24:42)

111:27

識別記号

庁内整理番号

F1

技術表示箇所

Z